

PUB-NO: FR002753980A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: FR 2753980 A1

TITLE: New coated particles of anatase  
titanium di:oxide,  
having anti-UV properties

PUBN-DATE: April 3, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CHOPIN, THIERRY	N/A
DUPUIS, DOMINIQUE	N/A
PACAUD, BERNARD	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RHONE POULENC CHIMIE	FR

APPL-NO: FR09611781

APPL-DATE: September 27, 1996

PRIORITY-DATA: FR09611781A ( September 27, 1996)

INT-CL (IPC): C09D005/32, C09C001/36 , C09C003/06 ,  
C01G023/053

EUR-CL (EPC): A61K007/42 ; C01G023/053, C09C001/36 ,  
C09C001/36 , C09D005/32

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>Particles of anatase TiO<sub>2</sub> of maximum particle size 100 nm, which are coated with a primary layer of a Ce compound and/or Fe; and a secondary layer of a metallic oxide, hydroxide or oxohydroxide. The particles have a surface area, BET, of at least 70 m<sup>2</sup>/g and a density in the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

order of 2.5. Also claimed, are their method of preparation and use.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Machine Trans. FR 2753980

in the field of construction, the materials are often degraded by the sun, whose rays in the field of UV can lead to a deterioration of the properties of material, and generally of its aesthetic aspect. For example, the color of a material such as wood is modified after exposure to the soleil leading to grisaillement wood. To avoid that, the materials are frequently covered with a protective coating such as a lasure or a varnish including/understanding of agents anti-UV.

The titanium dioxide of the crystalline type anatase, being known for its high photocatalytic properties is thus not used in this application. however, it presents under certain aspects of the advantages more interesting than the standard titanium dioxide glows. in particular, one control easily his size: it is thus easy to obtain dioxide particles of titanium anatase of low size, and which built-in in formulations of revêtement are invisible. On the contrary, the titanium rutile dioxide often gives an aspect blanchâtre to the formulations. And, in the transparent compositions of coating such as lasures or varnishes, one observes, at the time of their application, a bleaching of material.

Of another with dimensions, the blocking of the photocatalytic properties of the titanium dioxide of the crystalline type anatase is difficult. It was already proposed to block this property by dépôt layers of salts, oxides or hydroxides metal such as silica or alumina on the surface of the particles. However, this treatment is not always sufficient, and when the treated titanium dioxide is used in organic formulations, one observes a photocatalytic degradation of the components of the formula.

A goal of this invention is thus to propose, for the preparation of the compositions of revêtement, the use of a titanium dioxide of the crystalline type anatase which does not degrade the other components of the formulation or the substrate.

Another goal is to propose for the preparation of the compositions of coating the use of a titanium dioxide which leads to a transparent formulation.

To this end, the invention relates to a method of preparation of a composition of coating anti-UV, in which one uses dioxide particles of titanium anatase of size of to more the 100 Nm, the aforementioned particles being revetues at least partly by a dépôt of at least a compound of cerium.

The invention relates to also a composition for coating, including/understanding: with title of agent anti-UV: dioxide particles of titanium anatase of size of to more the 100 Nm, the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

aforementioned particles being revêtues at least partly by a dépôt of at least a compound of cerium, - and at least binder.

Page 3, line 12-page 4, line 10

Preferably, this compound of cerium is a cerium oxide precursor, i.e. a compound of cerium which can break up into cerium oxide, in particular under the effect of a calcination. It is the case for example cerium oxyhydroxydes.

According to the process of the invention, the particles of dioxide of titanium used are such as the report/ratio in weight of composed of cerium, expressed in  $\text{CeO}_2$ , on the titanium dioxide is at least 0,01% in weight, preferably of to the more 50% in weight, even more preferentially ranging between 0,1 and 25%. This quantity of composed of cerium is measured on the particles of dispersion by x-ray fluorescence.

According to an alternative preferred of the process according to the invention, the particles of dioxide of titanium used can be moreover revetues at least partly of layers of at least a metal compound different from cerium in simple or mixed form.

By mixed, one understands a metal compound based on at least two different elements (silicoaluminates...).

This metal compound different from cerium can be selected among silica, the zirconia, the oxides or hydroxides of aluminium, zinc, titanium or tin. Silica and they aluminium (hydr)oxydes are the preferred compounds of the invention.

In general, the report/ratio in weights of the compound different from cerium, expressed out of metallic oxides, on the titanium dioxide is of at the more 100% in weight, preferably of to more 60 % in weight.

If the particles are silica revetues, the silica content compared to the titanium dioxide in general of at the more 100% in weight, preferably lies between 5 and 30 %.

If the particles are revetues of a compound of aluminium, the content of this compound, expressed in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , compared to the titanium dioxide of to the more 20% in weight, preferably is in general included/understood between 2 and 15 %.

According to a first mode, the particles used in the process according to the invention are presented in the form of a dispersion.

By dispersion, one hears here and for all the description any system made up of fine particles of dimensions colloïdales based on oxide and/or hydrated oxide (hydroxide) of titanium, in suspension das a liquid phase in particular aqueous liquid. It will be noted that titanium can be either completely in the form of colloïdes, or simultaneously in the form of ions and of colloïdes, without however that the proportion represented by the ionic form does not exceed approximately 10% total of titanium in dispersion colloïdale. According to the invention, one preferably implements dispersions colloïdales in which of titanium

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



dioxide is completely in form colloidal.

Page 5, line 13- line 32

The titanium dioxide particles usable in the process according to the invention can be prepared by any known method of the specialist of the profession and in particular by precipitation of the compounds metal - of cerium or different from cerium - starting from precursory salts of these metal compounds on the surface of dioxide particles of titanium starting anatase in aqueous dispersion.

This process can be carried out by introduction of the metal precursors of compounds - in general in the form of aqueous salt solutions - into the aqueous dispersion of titanium dioxide particles then, by modification of the pH to obtain the precipitation of these compounds on the titanium dioxide particles.

Thus, it is possible to precipitate on the surface of starting titanium dioxide particles a compound of cerium starting from a cerium salt such as the cerium acetate, cerium sulphate, cerium chloride or cerium the nitrate, the cerium acetate being preferred salt.

Preferably, one carries out this treatment a temperature from at least 20 degree C, for example with 25 degrees C.

Likewise, when the particles present moreover a layer of a metal compound different from cerium at their surface, the aforementioned particles can be obtained by precipitation, on the surface of titanium dioxide particles - treated beforehand by a compound of cerium - of metal compound different from cerium starting from a salt, oxidizes or precursory metal hydroxide in simple or mixed form.

Page 10 line 21-26

Once the hydrolysis carried out, the particles of dioxide of titanium obtained can be recovered by separation of the solid precipitated of the natural brines before being redispersées in an aqueous liquid medium so as to obtain a titanium dioxide dispersion. This liquid medium can be acid or basic. It acts preference of an acid solution, for example of an aqueous solution of nitric or hydrochloric acid.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 753 980**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **96 11781**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 09 D 5/32, C 09 C 1/36, 3/06, C 01 G 23/053

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.09.96.

③① Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 03.04.98 Bulletin 98/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHOPIN THIERRY, DUPUIS  
DOMINIQUE et PACAUD BERNARD.

⑦③ Titulaire(s) : .

⑦④ Mandataire :

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE REVETEMENT ANTI-UV A BASE DE DIOXYDE DE  
TITANE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'une  
composition de revêtement anti-UV, dans lequel on utilise  
des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au  
plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en  
partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium.

L'invention concerne aussi une composition pour revête-  
ment comprenant ces particules à titre d'agent anti-UV et  
au moins un liant.

BEST AVAILABLE COPY

FR 2 753 980 - A1



**PROCEDE DE PREPARATION  
D'UNE COMPOSITION DE REVETEMENT ANTI-UV  
A BASE DE DIOXYDE DE TITANE**

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de revêtement anti-UV, notamment une composition de lasure ou de résine, utilisant une dispersion de particules de dioxyde de titane anatase présentant des caractéristiques adaptées à cette utilisation.

10

Dans le domaine de la construction, les matériaux sont souvent dégradés par le soleil, dont les rayons dans le domaine de l'UV peuvent conduire à une altération des propriétés du matériau, et d'une manière générale de son aspect esthétique. Par exemple, la couleur d'un matériau tel que le bois se trouve modifiée après exposition au soleil conduisant à un grisaillement du bois. Pour éviter cela, les matériaux sont

15 fréquemment recouverts d'une couche protectrice telle qu'une lasure ou un vernis comprenant des agents anti-UV.

20

Il est connu, par exemple, d'utiliser des composés organiques de la famille des benzotriazoles. Cependant, ces produits organiques présentent des inconvénients. D'une part, il existe des restrictions toxicologiques de plus en plus sévères quant à leur utilisation, et, d'autre part, ils se dégradent eux-mêmes assez rapidement sous l'action des UV ce qui conduit à un décollement ou écaillage des revêtements et à la perte de leurs propriétés.

25

Afin d'éviter ce problème de dégradation des agents anti-UV organiques, il est connu d'utiliser le dioxyde de titane dans les compositions de revêtement.

30

Dans cette application, le dioxyde de titane est, en général, de type cristallin rutile car ce dernier présente de plus faibles propriétés photocatalytiques que l'anatase. Ce point est essentiel, car le dioxyde de titane photocatalytique dégrade en présence de lumière les composés organiques qui se trouvent à son contact. Cette propriété a de grands inconvénients dans les compositions de revêtement puisque ces dernières présentent toujours une formulation à base de liants type latex, d'agents tensio-actifs, d'agents anti-mousse, ..., qui sont majoritairement organiques.

35

Le dioxyde de titane de type cristallin anatase, étant connu pour ses propriétés photocatalytiques élevées n'est donc pas utilisé dans cette application. Pourtant, il présente sous certains aspects des avantages plus intéressants que le dioxyde de titane type rutile. En particulier, on contrôle facilement sa taille : il est donc aisé d'obtenir des particules de dioxyde de titane anatase de faible taille, et qui incorporées dans des

formulations de revêtement sont invisibles. Au contraire, le dioxyde de titane rutile donne souvent un aspect blanchâtre aux formulations. Et, dans les compositions de revêtement transparentes telles que les lasures ou les vernis, on observe, lors de leur application, un blanchiment du matériau.

5 D'un autre côté, le blocage des propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane de type cristallin anatase est difficile. Il a déjà été proposé de bloquer cette propriété par dépôt de couches de sels, oxydes ou hydroxydes métalliques tels que silice ou alumine à la surface des particules. Cependant, ce traitement n'est pas toujours suffisant, et lorsque le dioxyde de titane traité est utilisé dans des formulations organiques, on observe une dégradation photocatalytique des composants de la formule.

Un but de la présente invention est donc de proposer, pour la préparation des compositions de revêtement, l'utilisation d'un dioxyde de titane de type cristallin anatase qui ne dégrade pas les autres composants de la formulation ou le substrat.

15 Un autre but est de proposer pour la préparation des compositions de revêtement l'utilisation d'un dioxyde de titane qui conduit à une formulation transparente.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de revêtement anti-UV, dans lequel on utilise des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium.

L'invention concerne aussi une composition pour revêtement, comprenant :

- à titre d'agent anti-UV : des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium,
- et au moins un liant.

Ces dispersions de particules de dioxyde de titane conduisent à des compositions de revêtement stables dans le temps, non toxiques et à des revêtements peu perméables à l'humidité.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples.

L'invention concerne donc tout d'abord un procédé de préparation d'une composition de revêtement anti-UV, dans lequel on utilise des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium.

La taille moyenne de ces particules est généralement d'au plus 100 nm, de préférence d'au moins 20 nm, encore plus préférentiellement comprise entre 20 et 80 nm. Cette taille est mesurée par microscopie électronique par transmission (MET).

5 La nature de la phase cristalline de ce dioxyde de titane est majoritairement anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane du revêtement est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules du revêtement présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %. Le taux de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction RX.

10 L'une des caractéristiques essentielles des particules de dioxyde de titane utilisées dans le procédé selon l'invention est que ces particules sont recouvertes au moins en partie par un dépôt d'un composé du cérium.

De préférence, ce composé du cérium est un précurseur d'oxyde de cérium, c'est-à-dire un composé du cérium pouvant se décomposer en oxyde de cérium, notamment sous l'effet d'une calcination. C'est le cas par exemple des oxyhydroxydes de cérium.

15 Selon le procédé de l'invention, les particules de dioxyde de titane utilisées sont telles que le rapport en poids du composé du cérium, exprimé en  $\text{CeO}_2$ , sur le dioxyde de titane est d'au moins 0,01% en poids, de préférence d'au plus 50 % en poids, encore plus préférentiellement compris entre 0,1 et 25 %. Cette quantité de composé du cérium est mesurée sur les particules de la dispersion par fluorescence X.

20 Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, les particules de dioxyde de titane utilisées peuvent être en outre revêtues au moins en partie d'une couche d'au moins un composé métallique différent du cérium sous forme simple ou mixte.

Par mixte, on entend un composé métallique à base d'au moins deux éléments différents (silicoaluminates, ...).

25 Ce composé métallique différent du cérium peut être choisi parmi la silice, la zirconie, les oxydes ou hydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain. La silice et les (hydr)oxydes d'aluminium sont les composés préférés de l'invention.

30 En général, le rapport en poids des composés différents du cérium, exprimés en oxydes métalliques, sur le dioxyde de titane est d'au plus 100 % en poids, de préférence d'au plus 60 % en poids.

Si les particules sont revêtues de silice, la teneur en silice par rapport au dioxyde de titane est en général d'au plus 100 % en poids, de préférence comprise entre 5 et 30 %.

35 Si les particules sont revêtues d'un composé de l'aluminium, la teneur en ce composé, exprimé en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par rapport au dioxyde de titane est en général d'au plus 20 % en poids, de préférence comprise entre 2 et 15 %.

Selon un premier mode, les particules utilisées dans le procédé selon l'invention se présentent sous forme d'une dispersion.

Par dispersion, on entend ici et pour toute la description tout système constitué de fines particules de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de titane, en suspension dans une phase liquide notamment aqueuse. On notera que le titane peut se trouver soit totalement sous forme de colloïdes, soit simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, sans toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10 % environ du total du titane dans la dispersion colloïdale. Selon l'invention, on met de préférence en oeuvre des dispersions colloïdales dans lesquels le dioxyde de titane est totalement sous forme colloïdale.

La phase liquide de cette dispersion peut être aqueuse ou organique selon que l'on souhaite préparer une composition de revêtement aqueuse ou organique. La phase liquide organique est en général choisie parmi celles compatibles avec le solvant des compositions de revêtement. Il peut s'agir par exemple :

- d'un hydrocarbure aliphatique (type white spirit), aromatique (type xylène) ou terpénique (type essence de térébentine),
- des acétates (type acétate de butyle),
- des cétones (type acétone),
- des alcools (type butanol),
- ou d'un mélange de ces solvants.

Les particules de dioxyde de titane en dispersion présentent de préférence un indice de dispersion des particules d'au plus 1,3.

L'indice de dispersion est déterminé par la formule :

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

dans laquelle :

- $\varnothing_{84}$  est le diamètre des particules pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à  $\varnothing_{84}$ ,
- $\varnothing_{16}$  est le diamètre des particules pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à  $\varnothing_{16}$ ,
- $\varnothing_{50}$  est le diamètre moyen des particules.

L'indice de dispersion est mesuré par MET.

En général, ces dispersions de dioxyde de titane présentent une proportion de solide en suspension dans la dispersion comprise entre 1 et 30 % en poids.

Selon un deuxième mode, les particules de dioxyde de titane peuvent être utilisées sous forme de poudre.

Une telle poudre peut être obtenue par élimination de l'eau d'une dispersion de particules de dioxyde de titane telle que décrite ci-dessus, par exemple par atomisation.

Habituellement, les particules de poudre présentent une surface spécifique d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g. Cette surface spécifique est une surface mesurée par la méthode BET.

On entend par surface mesurée par la méthode BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

Les particules de dioxyde de titane utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être préparées par toute méthode connue de l'homme du métier et notamment par précipitation des composés métalliques - de cérium ou différents du cérium - à partir de sels précurseurs de ces composés métalliques à la surface de particules de dioxyde de titane anatase de départ en dispersion aqueuse.

Ce procédé peut être réalisé par introduction des précurseurs des composés métalliques - en général sous forme de solutions aqueuses de sels - dans la dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane puis, par modification du pH pour obtenir la précipitation de ces composés sur les particules de dioxyde de titane.

Ainsi, il est possible de précipiter à la surface de particules de dioxyde de titane de départ un composé du cérium à partir d'un sel de cérium tel que l'acétate de cérium, le sulfate de cérium, le chlorure de cérium ou le nitrate de cérium, l'acétate de cérium étant le sel préféré.

De préférence, on effectue ce traitement à une température d'au moins 20 °C, par exemple à 25 °C.

De même, lorsque les particules présentent en outre une couche d'un composé métallique différent du cérium à leur surface, lesdites particules peuvent être obtenues par précipitation, à la surface de particules de dioxyde de titane - préalablement traitées par un composé du cérium - d'un composé métallique différent du cérium à partir d'un sel, oxyde ou hydroxyde métallique précurseur sous forme simple ou mixte.

Lorsque le composé différent du cérium est la silice, on peut la précipiter à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.

Lorsque le composé différent du cérium est un composé de l'aluminium, on peut le précipiter à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.



La précipitation de la silice et du composé de l'aluminium peut être réalisée à pH acide ou basique. Le pH est contrôlé par l'ajout d'un acide tel que l'acide sulfurique ou par l'introduction simultanée et/ou alternative d'un composé alcalin du silicium et d'un composé acide de l'aluminium. De préférence, au cours de ce traitement, le pH est  
5 compris entre 8 et 10.

De préférence, on effectue ce traitement à une température d'au moins 50 °C.

Il peut être avantageux d'introduire des dispersants dans les milieux de précipitation. Ces dispersants peuvent être choisis parmi les acides polycarboxyliques et leurs sels, tels que les sels de métaux alcalins ou d'ammonium. On peut par exemple  
10 utiliser : les acides polyacryliques substitués ou non, les copolymères acryliques (ces derniers peuvent comprendre des unités monomères telles que des dérivés de l'acide sulfonique, par exemple l'acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique) ou la polyvinylpyrrolidone (PVP).

En général, les dispersants présentent une masse moléculaire comprise entre 1000  
15 et 400 000. On peut utiliser par exemple de la polyvinylpyrrolidone (PVP) de masse moléculaire 40 000, ou du polyéthylène glycol de masse 4000.

Ces dispersants sont en général utilisés dans une quantité d'au moins 1 % en poids par rapport au dioxyde de titane, de préférence d'au plus 35 %.

En général, après la précipitation, on récupère les particules obtenues, par  
20 séparation du milieu liquide, et on les redisperse dans un autre milieu liquide de manière à obtenir une dispersion de particules de dioxyde de titane.

Ce milieu liquide peut être acide ou basique, de préférence, il s'agit d'une solution basique présentant un pH de l'ordre de 8 - 9.

Si le milieu liquide est organique, il est préférable de traiter les particules de  
25 manière à les comptabiliser et favoriser leur dispersion en milieu organique. Cette compatibilisation peut être réalisée par exemple par atomisation de la dispersion aqueuse en présence d'un acide gras tel que l'acide stéarique ou d'un sel métallique d'un acide gras.

On peut également greffer une chaîne hydrophobe, par exemple un  
30 trialcoxysilane, à la surface des particules en dispersion aqueuse. La dispersion de particules compatibilisées est ensuite mélangée à un milieu organique de manière à faire migrer les particules dans la phase organique.

La dispersion organique peut aussi être obtenue par mise en contact d'une  
35 dispersion aqueuse de particules de dioxyde de titane avec le solvant organique désiré puis chauffage de manière à éliminer l'eau par distillation. Un tel procédé ne peut être mis en oeuvre que dans le cas où le solvant organique choisi présente une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau et est soluble dans l'eau.

Les particules de dioxyde de titane anatase de départ à traiter par un composé du cérium, et éventuellement un autre composé métallique différent du cérium, peuvent être obtenues par tout procédé de préparation connu de l'homme du métier permettant d'obtenir des particules de dioxyde de titane anatase de taille inférieure à 100 nm.

5 Selon un mode préféré, ces particules sont obtenues par un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide (thermolyse, thermohydrolyse ou précipitation d'un sel de titane sans calcination des particules obtenues) par opposition aux procédés d'oxydation ou de pyrolyse haute température d'un sel de titane ou calcination de particules issues d'un procédé en solution.

10 Il peut s'agir par exemple de particules de dioxyde de titane obtenues par le procédé décrit dans la demande EP-A-0 335 773.

Il peut notamment s'agir du procédé de préparation qui consiste à hydrolyser au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

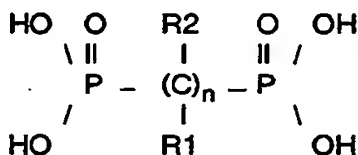
(i) les acides qui présentent :

15 - soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,

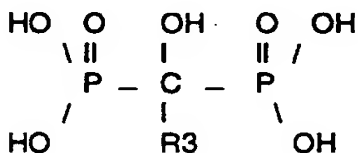
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

20

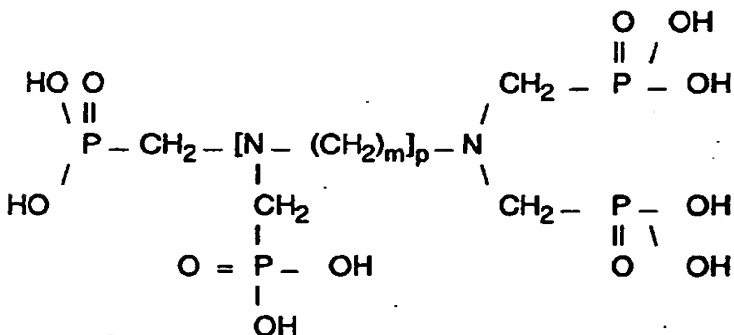


25



30

35



40

45

dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

5 (iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en  $\text{TiO}_2$  présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en  $\text{TiO}_2$  compris entre 0,01 % et 3 %.

10 Ce procédé de préparation des particules comprend donc plusieurs étapes et, en premier lieu, une étape de préparation de la solution de départ comprenant un composé du titane A, un composé B tel que défini précédemment et des germes de dioxyde de titane.

15 Cette solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

20 En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

25 De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

30 Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane  $\text{TiOCl}_2$ .

La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

35 La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.

- les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple l'acide glucoheptonique et l'acide gluconique,
- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple
- 5 l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,
- les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,
- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetétraaminoheptaphosphonate de méthylène, le
- 10 tétraéthylènehexaaminoheptaphosphonate de méthylène, le pentaéthylènehexaamino-octaphosphonate de méthylène,
- le diphosphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 diphosphonate ; le 2,3
- 15 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ; le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

20 Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium,...

25 De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas de préférence 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone.

30 La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

35 Ainsi, les germes de dioxyde de titane utilisés dans la présente invention doivent présenter tout d'abord une taille inférieure à 8 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes - c'est-à-dire apporté par le composé du titane A - et exprimé en  $\text{TiO}_2$  est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi obtenir des particules dont la taille varie entre 5 et 100 nm.

On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être généralement obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la température d'ébullition.

Une fois l'hydrolyse réalisée, les particules de dioxyde de titane obtenues peuvent être récupérées par séparation du solide précipité des eaux mères avant d'être redispersées dans un milieu liquide aqueux de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique. Il s'agit de préférence d'une solution acide, par exemple d'une solution aqueuse d'acide nitrique ou chlorhydrique.

De préférence, le procédé de préparation selon l'invention concerne des compositions de revêtement transparentes telles que des compositions pour lasure ou vernis. Par revêtement transparent, on entend un revêtement à travers lequel le support traité peut être vu. Il peut être coloré ou non.

L'invention concerne également une composition pour revêtement comprenant :

- à titre d'agent anti-UV : des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en partie d'une couche d'au moins un composé du cérium,
- au moins un liant.

Cette composition peut être à base d'un solvant aqueux ou organique. Les solvants organiques sont du type de ceux cités précédemment.

Les particules de dioxyde de titane, sous forme de dispersion ou de poudre, présentent les caractéristiques définies précédemment.

- 5        Le liant peut être choisi parmi les polymères hydrosolubles, les latex type alkyde, aminoplastes, acrylique ou styrène/acrylique, vinylique, cellulosique, polyuréthane, époxy, ... Ces liants conviennent aussi bien pour des compositions de revêtement en phase aqueuse qu'en phase organique.

- 10       Selon une variante préférée, on peut utiliser des latex acryliques de petite taille, i.e. de taille inférieure à 100 nm, tels que les latex RHODOPAS ULTRAFINE® commercialisés par Rhône-Poulenc, notamment en lasure.

La composition peut comprendre également un agent tensio-actif.

- 15       L'agent tensio-actif est de préférence un agent tensio-actif non ionique par exemple éthoxylé avec un nombre d'éthoxylation compris entre 3 et 12, par exemple un agent tensio-actif propoxylé (OP). La quantité d'agent tensio-actif peut être comprise entre 1 et 120 % en poids par rapport au dioxyde de titane exprimé en sec.

- 20       Cette composition peut comprendre tout type d'agents classiquement utilisés dans l'application revêtement tels que des épaississants, des agents biocides, des agents anti-UV (HALS ou absorbeurs organiques), des pigments colorants, des agents de coalescence.

En général, la teneur de ladite composition en particules de dioxyde de titane est telle que la teneur du revêtement sec, obtenu à partir de la composition, en dioxyde de titane est d'au plus 10 % en poids, de préférence comprise entre 1 et 8 %.

- 25       Cette composition peut notamment être utilisée pour tout revêtement transparent, notamment en lasure ou en vernis.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

**EXEMPLES****Dispersion 1 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à base de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$** **Etape 1 - Hydrolyse**

On ajoute successivement à 1300 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,73 mol/kg :

- 10       - 121 g d'acide chlorhydrique à 36 %,
- 15,14 g d'acide citrique,
- 1562 g d'eau épurée,
- 5,72 g (2 % / $\text{TiO}_2$ ) de germes d'anatase présentant une taille comprise entre 5 et 6 nm.
- 15       Le mélange est porté à ébullition et y est maintenu pendant 3 h.

**Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion**

- La solution est ensuite filtrée et les particules obtenues sont lavées à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures. Elles sont ensuite redispersées à pH 9 (contrôlé par l'ajout de soude). L'extrait sec est de 20 % en poids.
- 20

- La dispersion obtenue est stable. La taille des particules mesurée par MET est de 45 nm. L'analyse par diffraction X indique que les particules sont à base de dioxyde de titane uniquement sous forme anatase. Les particules présentent une surface spécifique BET de 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 25

**Etape 3 - Traitement des particules par un composé du cérium**

- On utilise une solution 1 qui est une solution aqueuse d'acétate de cérium obtenue par dissolution de 13,56 g d'acétate de cérium dans 750 g d'eau épurée.
- 30

On introduit 1159 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur de 3 litres muni d'une agitation. Puis, on ajoute 240 g d'eau épurée. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude. La température est maintenue à 25 °C.

- On introduit ensuite la solution 1 de façon continue avec un débit de 2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse de soude 5 M et d'une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M. On effectue ensuite un mûrissement de 1 heure à 25 °C, toujours sous agitation.
- 35

**Etape 4 - Traitement des particules par des composés du silicium et de l'aluminium**

On utilise les solutions suivantes :

- solution 2 : solution aqueuse de silicate de sodium obtenue par dissolution de 108,78 g de silicate de sodium dans 100 g d'eau (silicate de sodium à 355 g/l de  $\text{SiO}_2$  et rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ )
- solution 3 : solution aqueuse d'aluminate de sodium obtenue par dissolution de 39,28 g d'aluminate de sodium dans 40 g d'eau (aluminate de sodium à 24 % en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 19 % en poids de  $\text{Na}_2\text{O}$ )

Le milieu réactionnel issu de l'étape 3 est chauffé à 90 °C (montée en température en 35 min) et la solution 2 est introduite avec un débit de 2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par l'introduction de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M. On effectue un temps de mûrissement de 1 heure à 90 °C.

Toujours à 90 °C et à pH 9, on introduit la solution 3 avec un débit de 2 ml/min, puis on laisse mûrir 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante.

La dispersion obtenue est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau épurée, puis ce gâteau est redispersé en milieu aqueux à pH 9.

L'extrait sec de la dispersion est de 25 % en poids.

La taille des particules mesurée par MET est de 45 nm. Le taux de cérium est de 5 % en poids, exprimé en  $\text{CeO}_2$  par rapport au  $\text{TiO}_2$ , le taux de  $\text{SiO}_2$  est de 15,75 % en poids par rapport au  $\text{TiO}_2$  et celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5,25 % par rapport au  $\text{TiO}_2$ .

**Dispersion 2 - Préparation d'une dispersion selon l'invention avec un traitement à base de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

**Etape 1 - Hydrolyse**

On réalise la même hydrolyse que dans l'étape 1 de l'exemple 1.

**Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion**

On réalise la même étape 2 de l'exemple 1.

**Etape 3 - Traitement des particules par un composé du cérium**

On utilise une solution 1 qui est une solution aqueuse d'acétate de cérium obtenue par dissolution de 67,8 g d'acétate de cérium dans 932 g d'eau.



On introduit 1159 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur de 3 litres muni d'une agitation. Puis, on ajoute 240 g d'eau épurée. Le pH de la dispersion est ajusté à 9 par ajout de soude. La température est maintenue à 25 °C.

- 5 On introduit ensuite la solution 1 de façon continue avec un débit de 500 ml/h. Le pH est régulé à 9 par introduction simultanée d'une solution aqueuse de soude 5 M et d'une solution aqueuse d'acide phosphorique 1 M. On effectue ensuite un mûrissement de 1 heure à 25 °C, toujours sous agitation.

#### Etape 4 - Traitement des particules par de la silice et de l'alumine

- 10 On utilise les solutions suivantes :

- solution 2 : solution aqueuse de silicate de cérium obtenue par dissolution de 108,78 g de silicate de sodium dans 100 g d'eau (silicate de sodium à 355 g/l de  $\text{SiO}_2$  et rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ )
- solution 3 : solution aqueuse d'aluminate de sodium obtenue par dissolution de 15 39,28 g d'aluminate de sodium dans 40 g d'eau (aluminate de sodium à 24 % en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 19 % en poids de  $\text{Na}_2\text{O}$ )

- 20 Le milieu réactionnel issu de l'étape 3 est chauffé à 90 °C (montée en température en 35 min) et la solution 2 est introduite avec un débit de 2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par l'introduction de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M. On effectue un temps de mûrissement de 1 heure à 90 °C.

- Toujours à 90 °C et à pH 9, on introduit la solution 3 avec un débit de 2 ml/min, puis on laisse mûrir 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante.

- 25 La dispersion obtenue est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau épurée puis ce gâteau est redispersé en milieu aqueux à pH 9.

L'extrait sec de la dispersion est de 25 % en poids.

- 30 La taille des particules mesurée par MET est de 45 nm. Le taux de cérium est de 25 % en poids, exprimé en  $\text{Ce}_2\text{O}$  par rapport au  $\text{TiO}_2$ , le taux de  $\text{SiO}_2$  est de 12 % en poids par rapport au  $\text{TiO}_2$  et celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4 % en poids par rapport au  $\text{TiO}_2$ .

- 35 Puis, on ajoute à cette dispersion de l'Igepal HP8® qui est un agent tensio-actif alkyl phénol éthoxylé commercialisé par Rhône-Poulenc. Le taux de cet agent est de 20 % en poids par rapport au poids sec de la dispersion.

**Dispersi n 3 - Préparation d'une dispersion selon l'art antérieur avec traitement de surface a base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

**Etape 1 - Hydrolyse**

5 On réalise la même hydrolyse que dans l'étape 1 de l'exemple 1.

**Etape 2 - Récupération des particules et remise en dispersion**

On réalise la même étape 2 que dans l'exemple 1.

10 **Etape 3 - Traitement des particules par de la silice et de l'alumine**

On utilise les solutions suivantes :

- solution 4 : solution aqueuse de silicate de sodium à 26 % en poids de  $\text{SiO}_2$

- solution 5 : solution aqueuse d'aluminate de sodium à 25,6 % en poids en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

15 On introduit 1172 g de la dispersion obtenue à l'issue de l'étape 2 dans un réacteur muni d'une agitation. Le pH est ajusté à 9 par l'introduction de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou NaOH. On ajoute dans la dispersion 15 g de polyvinylpyrrolidone diluée dans 300 g d'eau épurée.

20 Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 90 °C (montée en température en 35 min) et 346 g de la solution 4 est introduite avec un débit de 0,2 ml/min. Le pH est régulé à 9 par l'introduction de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 M. On effectue un temps de mûrissement de 1 heure à 90 °C.

Toujours à 90 °C et à pH 9, on introduit 62,5 g de la solution 5 avec un débit de 2 ml/min, puis on laisse mûrir 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à  
25 température ambiante.

La dispersion obtenue est centrifugée. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau épurée puis ce gâteau est redispersé en milieu aqueux à pH 9.

L'extrait sec de la dispersion est de 25 % en poids.

30 La taille des particules mesurée par MET est de 45 nm. Le taux de  $\text{SiO}_2$  est de 60 % en poids par rapport au  $\text{TiO}_2$  et celui de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 %.

**Dispersion 4 selon l'art antérieur avec traitement de surface a base de  $\text{SiO}_2$**

35 Cette dispersion de l'art antérieur est une dispersion de particules de dioxyde de titane rutile présentant un extrait sec de 25 % en poids. Les particules présentent une taille moyenne de 80 nm et un traitement de surface à bas de silice dans une teneur de 110 % en poids par rapport à  $\text{TiO}_2$ .

## Préparation des lasures à partir des dispersions 1 à 4

On mélange les composants suivants :

- 5       - 407,9 g d'eau,
- 3,7 g de Thixot® 60 commercialisé par COATEX qui est un épaississant,
- 2, g de Clérol® TPE 714 commercialisé par BEVALOID qui est un agent anti-mousse,
- 20 g de Dowanol® dpnb commercialisé par DOW qui est un agent de
- 10       coalescence,
- 20 g de propylène glycol qui est un agent de coalescence,
- 523 g de DS 913 commercialisé par Rhône-Poulenc qui est un latex
- styrène/acrylique,
- 3,3 g de Proxel® gxl qui est un agent biocide,
- 15       - 3,4 g de NaOH à 30 %.

Le mélange est effectué à l'aide d'un agitateur Rayneri, puis on y ajoute 55,06 g d'une des dispersions précédentes.

## 20 Evaluation des propriétés des lasures

### Mesure de la transparence

Un film de lasure d'une épaisseur de 100 µm humide est tiré sur un carton LENETA (fond noir et blanc), donnant un film sec d'une épaisseur de 20 µm.

- 25       La transparence est évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre DATACOLOR DC 3890 en mode spéculaire inclus. Le résultat est exprimé en  $\Delta L$  (différence entre le L du fond noir traité par la lasure et d'un fond noir non traité). Plus ce  $\Delta L$  est faible, meilleure est la transparence.

- 30       L est la mesure de la réflectance (nuance clair/sombre) dans la coloration intrinsèque quantifiée au moyen des coordonnées chromatiques L, a et b, données dans le système CIE 1976 (L, a, b) tel que défini par la Commission Internationale d'Eclairage et répertorié dans la Recueil des Normes Françaises (AFNOR), couleur colorimétrique n° X08-12 (1983).

### 35       Mesure de l'activité anti-UV

On applique 3 couches de lasure à raison de 300 g/m<sup>2</sup> sur des panneaux de bois (pin maritime 15 X 18 X 1 cm<sup>3</sup>). Ces panneaux sont exposés à des rayons UV dans un

appareil de vieillissement accéléré QUVB commercialisé par la société Q-PANEL fonctionnant à 60 °C.

La protection anti-UV peut être évaluée à la fois par une appréciation visuelle et une mesure colorimétrique à travers l'évolution du facteur de réflectance L tel que défini précédemment. En effet, au cours du vieillissement accéléré, plus la chute de L est forte, plus le bois grisaille et vieillit.

Le résultat a été exprimé en  $\Delta L$  qui est la différence entre le L initial du bois et le L du bois après vieillissement accéléré.

On observe pour la lasure ne contenant pas de particules de dioxyde de titane présente un  $\Delta L$  de 12 ; la couleur après vieillissement est très hétérogène (écaillage).

#### Mesure de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique est évaluée sur les particules de dioxyde de titane sous forme de poudre. Pour cela, les dispersions de dioxyde de titane sont séchées dans une étuve à 120 °C.

Le test consiste à mesurer la vitesse de photooxydation du gaz isopropanol par le dioxyde de titane selon un test de même principe que celui décrit dans l'article de Irick G., Strickland T.H. and Zanucci J.S., Permanence of Organic Coatings ASTM STP 781, 1982, p. 35-42.

On introduit dans un tube en Pyrex 3 ml d'isopropanol et 1,5 g de dioxyde de titane à tester. Ce dernier est immobilisé sous forme d'une pastille sur un support métallique ; la surface de dioxyde de titane exposée aux UV est de 10 cm<sup>2</sup>. Le tube est ensuite scellé.

L'appareil de test est constitué d'un carrousel tournant autour de 3 lampes UVA basse pression présentant un maximum d'émission entre 300 et 400 nm. Le tube contenant l'échantillon est placé dans le carrousel, la face du support contenant le dioxyde de titane à évaluer du côté du rayonnement UVA. Le carrousel est lui-même placé dans une étuve à 60 °C.

La puissance lumineuse dans l'UVA reçue par le dioxyde de titane est d'environ 30 W/m<sup>2</sup>.

L'isopropanol en phase vapeur est adsorbé sur le dioxyde de titane et réagit avec l'oxygène pour former de l'acétone.

On dose régulièrement sur une période de 24 heures à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse l'avancement de la photodécomposition de l'isopropanol par suivi de la quantité d'O<sub>2</sub> restant dans le tube. On traduit cet avancement à l'aide la constante d vit ss de disparition de l'O<sub>2</sub> exprimée en mmole/h/m<sup>2</sup>.

Plus la vitesse de photooxydation mesuré par ce test est fort , plus la dégradation de la lasure sera importante.

Les résultats de ce test ont été confirmés par une évaluation de l'aspect visuel de la lasure après 200 cycles de vieillissement accéléré tel que précédemment décrit.

- 5 Selon l'activité photocatalytique, on peut observer un farinage plus ou moins prononcé.

### Résultats

Dispersion	Transparence $\Delta L$	Activité anti-UV : $\Delta L$ après 20 cycles	Activité photocatalytique		
			Vitesse disparition O <sub>2</sub> (mmole/h/m <sup>2</sup> )	Aspect du film	
				à l'état initial	après 200 cycles
Dispersion 1	4,3	6	0,23	homogène	un peu de farinage
Dispersion 2	2,8	7	0,07	homogène	pas de farinage
Dispersion 3	1,1	5	0,66	homogène	farinage
Dispersion 4	5,7	8	0,33	hétérogène	farinage

- 10 On observe que les dispersions de particules de dioxyde de titane traitée par du cérium présentent une faible activité photocatalytique. Ceci permet d'éviter le farinage de la lasure et de conserver à cette lasure son aspect initial tout en assurant une protection anti-UV.

De plus, ces lasures présentent une bonne transparence.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de préparation d'une composition de revêtement anti-UV, caractérisé en ce qu'on utilise des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm,  
5 lesdites particules étant revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le rapport en poids du composé du cérium, exprimé en  $\text{CeO}_2$ , sur le dioxyde de titane est d'au moins 0,01  
10 % en poids, de préférence d'au plus 50 % en poids.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé métallique différent du cérium sous forme simple ou mixte.  
15
4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé métallique différent du cérium est choisi parmi la silice, la zircone, les oxydes ou hydroxydes de l'aluminium, de zinc, de titane ou d'étain.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que le rapport en poids des composé différents du cérium, exprimés en oxydes métalliques, sur le dioxyde de titane est d'au plus 100 % en poids.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane sont utilisées sous forme d'une dispersion.
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'indice de dispersion des particules dans la dispersion est d'au plus 1,3.
- 30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane sont utilisées sous forme d'une poudre.
9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules présentent une surface spécifique d'au moins 40  $\text{m}^2/\text{g}$ .  
35
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont obtenus par précipitation à la surface de particules de dioxyde

de titane de départ d'un composé du cérium à partir d'un sel de cérium tel que l'acétate de cérium, le sulfate de cérium, le chlorure de cérium, le nitrate de cérium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que les particules sont obtenues par précipitation à la surface de particules de dioxyde de titane traitées par le cérium, d'un composé métallique différent du cérium à partir d'un sel, oxyde ou hydroxyde métallique sous forme simple ou mixte.

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on précipite un composé du silicium à partir d'un sel de silicium tel qu'un silicate alcalin.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on précipite un composé de l'aluminium à partir d'un sel d'aluminium tel que le sulfate d'alumine, l'aluminate de soude, le chlorure basique d'aluminium, l'hydroxyde d'aluminium diacétate.

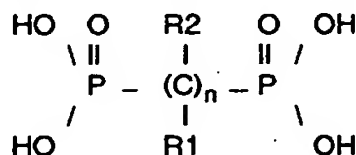
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane de départ sont obtenues par un procédé de préparation en solution.

15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane de départ sont obtenues par hydrolyse d'au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

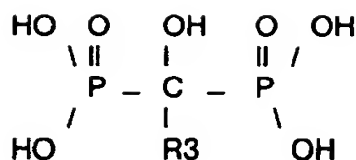
(i) les acides qui présentent :

- soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

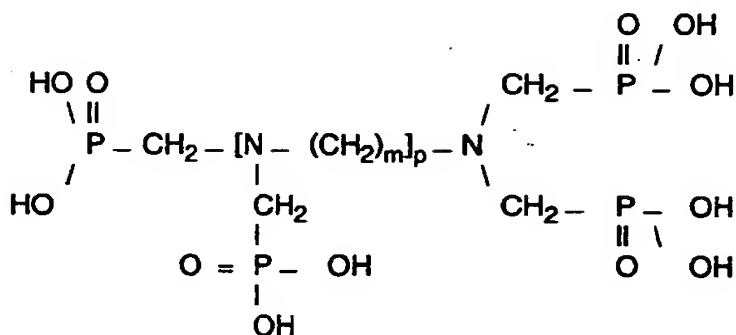


5



10

15



20 dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R1, R2, R3 identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,

(iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

25 et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO<sub>2</sub> présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO<sub>2</sub> compris entre 0,01 % et 3 %.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de revêtement anti-UV est transparente.

17. Composition pour revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend :

35 - à titre d'agent anti-UV : des particules de dioxyde de titane anatase de taille d'au plus 100 nm, lesdites particules étant revêtues au moins en partie par un dépôt d'au moins un composé du cérium,  
- au moins un liant.

40 18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent tensio-actif.

19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi les agents tensio-actifs non ioniques éthoxylés présentant un nombre d'éthoxylation compris entre 3 et 12.



20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que la teneur de ladite composition en particules de dioxyde de titane est d'au plus 10 % en poids, de préférence compris entre 1 et 8 %.

5

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée en ce qu'elle est utilisée en lasure ou en vernis.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 401 045 A (TAYCA) * page 2, ligne 17 - page 3, ligne 17; revendications 1,2,5 * ---	1-5
A	US 4 461 810 A (JACOBSON) * colonne 1, ligne 25 - colonne 2, ligne 14; revendications 1,3 * ---	1
A	GB 2 115 394 A (TIOXIDE GROUP) * page 1, ligne 28 - page 2, ligne 65; revendications *	1
A	EP 0 654 509 A (KERR-MCGEE CHEMICAL) * page 2, ligne 18 - page 4, ligne 7; revendications 1-6; exemples * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09D C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
9 Juin 1997		Bourgonje, A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		